

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-307987

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)12月15日

B 41 M 5/26

C 09 B 47/12

47/24

G 11 B 7/24

Y-7265-2H

7537-4H

7537-4H

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 光学記録媒体

② 特 願 昭62-143543

③ 出 願 昭62(1987)6月9日

⑦ 発 明 者 宮 崎 修 次 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑧ 発 明 者 坂 本 希 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑨ 発 明 者 江 橋 重 行 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑩ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

## 明 細 書

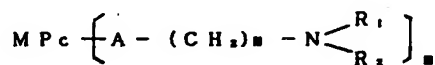
1. 発明の名称 光学記録媒体

2. 特許請求の範囲

透明基板上に下記一般式(1)で示されるフクロ

シアニン系色素を含有する記録層を有することを特徴とする光学記録媒体。

一般式(1)

式中 P<sub>c</sub> : フクロシアニン残基

M : 金属原子あるいは金属の酸化物もしくはハロゲン化物の中心核

A : 以下に示される二価の結合基または直接結合

-COO-, -CH<sub>2</sub>NR'-,-CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NH-,-SO<sub>2</sub>NR'-, -CONR'-

(R' は水素原子あるいは炭素数1~20の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す)

m, n : それぞれ独立1~4の整数

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> : それぞれ独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、またはR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>で少なくとも窒素原子を含むヘテロ環

3. 発明の詳細な説明

「発明の目的」

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体レーザーの集束ビームを用いて追記することが可能な光学記録媒体に関するものであり、更に詳しくは、コンピューター外部メモリー、画像、音声等の各種情報の記録に用いられる光記録媒体に関する。

(従来技術)

上記した追記可能な光記録媒体としては、テルル、テルル合金、ビスマス合金等の低融点金属薄膜の無機系記録層を有する記録媒体が実用化されはじめていた。しかしながら、これらの記録媒体は、真空蒸着、スパッタリング等の真空中での薄膜形式によるため生産性が低く、さらに記録層の熱伝導率が高いため記録密度の面で限界があり、またテルル等

の有毒物質を使用するので衛生性の点で問題がある。

このような問題点を解決するために、近年、有機系色素を記録媒体として使用する方法が検討されており、例えば、ポリメチン色素（特開昭58-112790号）、ナフトキノ（特開昭58-112793号）、フタロシアニン色素（米国特許4298975号）、ナフトロシアニン色素（米国特許4492750号）等の半導体レーザー発振波長領域に吸収を有する有機色素を記録層とした記録媒体が提案されている。しかしながら、これまでに提案されている有機色素を用いた記録媒体では、耐久性、反射率の面で、十分な特性が得られなかったり、溶剤への溶解性が悪く、経済的に有利な塗布方式による薄膜形成法が適用できないという欠点を有していた。

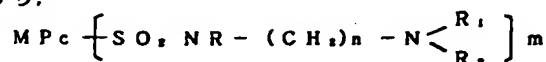
（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、有機色素を用いた記録媒体の問題点を改善すべく、鋭意検討した結果、実用上優れた特性を持ち、さらに経済的にも有利な光学記録媒体を発明するに至った。

換もしくは無置換のアルキル基または  $R_1, R_2$  で少なくとも窒素原子を含むヘテロ環

をそれぞれ表わす。）

一般式（1）に表わされるフタロシアニン系色素のうち、

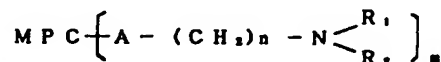


で表わされる化合物は、例えば金属フタロシアニンをクロルスルホン酸に溶解して、塩化チオニル等の塩素化剤を反応させて、スルホン酸クロライドを得、ついでアミン類と反応させて得ることができる。

スルホン酸クロライドと反応できる代表的なアミンは、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、N、N-ジエチルアミノプロピルアミン、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジブチルアミノプロピルアミン、N-アミノプロピルモルホリン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピロリジン、N、N-ジイソブチルアミノペンチルアミン、N、N-ジメチルアミノペンチル

すなわち、本発明は、レーザービームなどの高密度エネルギー照射によって状態変化を生じさせ記録を行なう情報記録媒体において、透明基板上に、下記一般式（1）で示されるフタロシアニン系色素を含有する記録層を有する光学記録媒体である。

一般式（1）



（式中 P c：フタロシアニン残基

M：金属原子あるいは金属の酸化物もしくはハロゲン化物の中心核

A：以下に示される二価の結合基または直接結合

-COO-, -CH<sub>2</sub>NR'-,

-CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NH-,

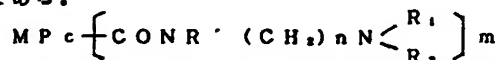
-SO<sub>2</sub>NR'-, -CONR'-

（R'は水素原子あるいは炭素数1~20の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表わす。）

m, n：それぞれ独立に1~4の整数

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>：それぞれ独立に水素原子または置

アミン、N-アミノプロピル-2-ピペコリン、N、N-ジエチル-N-オレイルエチレンジアミン等である。



で表わされるフタロシアニン誘導体（色素）は、カルボキシル基を有する金属フタロシアニンから公知の方法に従って得ることができる。金属フタロシアニンは、一般には無水フタル酸、尿素および金属塩化物をモリブデン酸アンモニウム等の触媒の存在下で芳香族溶媒中で加熱することにより得られるが、無水フタル酸に一部、無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸を加えて、同様に反応させてカルボキシル基を有する金属フタロシアニンを得ることができる。このようにして得られたカルボキシル基を有する金属フタロシアニンを公知の方法に従って、例えばベンゼン等の芳香族溶媒中で塩化チオニル等の塩素化剤でカルボン酸クロライドとし、ついで上記と同様のアミン類と反応させることによりフタロシアニン誘導体得られる。

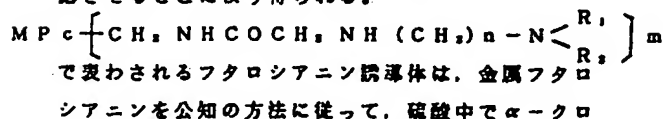
また、金属フタロシアニンのカルボン酸クロライドをアルコール類でエステル化することにより



で表わされるフタロシアニン誘導体を得られる。アルコール類としては、例えばN, N-ジエチルアミノエタノール, N, N-ジメチルアミノエタノール, N, N-ジメチルアミノプロパノール等を使用することができる。

$\text{MPc} \left[ \text{CH}_2 \text{NR}(\text{CH}_2)_n - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \right]_m$ で表わされるフタロシアニン誘導体は、金属フタロシアニンを公知の方法に従って、クロルスルホン酸中で、パラホルムアルデヒドと反応させて、クロルメチル化し、ついでアミン類と反応させることによって得られる。

また、 $\text{MPc} \left[ (\text{CH}_2)_n - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \right]_m$ で表わされるフタロシアニン誘導体は、金属ナフタロシアニンをクロルメチル化し、ついで例えばジエチルアミンやピペリジンのような第2級アミンと反応させることにより得られる。



ルアセトアミド及びパラホルムアルデヒドと反応させてα-クロル酢酸アミドメチル化し、ついでアミン類と反応させることによって得られる。

本発明において用いられる透明基板としては、信号の書き込みや読み出しを行なうための光の透過率が、好ましくは85%以上であり、かつ光学異方性の小さいものが望ましい。例えば、ガラス、またはアルクル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリビニルエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン樹脂（ポリ-4-メチルペンテン等）、ポリエーテルスルホン樹脂などの熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂、アリル樹脂などの熱硬化樹脂を用いた基板が挙げられる。これらの中で、成形のしやすさ、案内溝やアドレス信号等の付与のしやすさなどから前記した熱可塑性樹脂が好ましく、更に光学特性や機械的特性からアクリル樹脂やポリカーボネート樹脂が特に望ましい。

本発明においては、これらの透明な基板の厚さは、特に制限がなく、板状でもフィルム状でも良い。また、その形状は、円形やカード状でもよく、その

大きさには特に制限はない。

また本発明の透明基板には、記録および読み出しの際の位置制御のための案内溝やアドレス信号や各種マーク等のプリフォーマット用の凹凸を通常有しているが、これらの凹凸は前記したような熱可塑性樹脂を成形（射出、圧縮等）する際にスタンパーなどを用いて付与するのが、好ましい。

本発明の光学記録媒体において、フタロシアニン系色素を含有する記録層を透明な基板上に定着するには、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレート法およびLB法（ラングミュアプロジェット法）などの方法で薄膜化できるが、これらの方法は操作が複雑であり、かつ生産性の点で劣るので、いわゆる塗布による方法が最も好ましい。塗布法によって記録層を形成する場合には、フタロシアニン系色素をアルコール類、ケトン類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類等の一般の有機溶媒に分散または溶解して塗布する。この際、フタロシアニン系色素のアミノ基と有機酸とによる造塩体を形成させることにより、溶解性が增大する

ため、蒸気の有機溶媒中に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸等の有機酸を混合して使用することもできる。また、このとき場合によっては、高分子バインダーを加えても良い。高分子バインダーとしては、塩化ビニル樹脂、アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル酸樹脂、酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、フェノール樹脂またはこれらの共重合体などがあげられる。その際フタロシアニン系色素に対する樹脂の比率は10wt%以下が好ましい。

また、本発明のフタロシアニン系色素に、他の色素を混合分散あるいは混合溶解して使用することもできる。混合して使用できる色素としては、すでに公知の例えば、芳香族または不飽和脂肪族ジアミン系金属錯体、芳香族または不飽和脂肪族ジチオール系金属錯体、フタロシアニン系錯体、ナフタロシアニン系錯体、スクアリウム系色素、ナフトキノ系錯体、アントラキノ系色素やポリメチン系色素が

挙げられる。

透明基板上に形成するフタロシアニン系色素を含む記録層は、 $10\mu\text{m}$ 以下で、好ましくは $50\text{Å}/2\mu\text{m}$ である。また塗布した後、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン等の有機溶媒の蒸気にさらすことによって、薄膜の吸収波長が長波長にシフトし、半導体レーザーの発振波長域の光に対する感度を著しく向上させることができる場合もある。

また、これらの記録層を保護するために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ 等の無機化合物を蒸着して保護層を設けても良い。また、保護層として、高分子を塗布しても良い。

上記の様にして得られた記録媒体への記録は、基板上に設けた記録層に $1\mu\text{m}$ 程度に集束したレーザー光、好ましくは半導体レーザー光を照射することにより行なう。レーザー光の照射された部分は、レーザーエネルギーの吸収による分解、蒸発、溶融等の記録層の熱的な状態変化が生じた部分と、生じていない部分の反射率の差を読み取ることにより行なう。



この光学記録媒体をターンテーブル上に取り付け、ターンテーブルを $1800\text{rpm}$ で回転させながら、 $1.0\mu\text{m}$ に集束した $830\text{nm}$ のレーザー $8\text{mW}$ 、 $8\text{MHz}$ で照射して記録を行なった。

この記録を行なった光学記録媒体表面を走査型電子顕微鏡観察を行なったところ、鮮明なビットが認められた。また、この光学記録媒体に $830\text{nm}$ 、 $0.4\text{mW}$ のレーザー光を照射し、反射光の検出を行なったところ、 $\text{S}/\text{N}$ 比が $40\text{dB}$ であった。

#### 実施例2

ニトロセルロース樹脂2部をメチルエチルケトン10部に溶解し、フタロシアニン誘導体(c)5部およびジクロルエタン95部を上記の樹脂溶液と混合溶解した。

この溶液をバイレックス基板上に滴下した後、この基板を $2000\text{rpm}$ で15秒間回転した。次に、この基板を $90^\circ\text{C}$ で2時間乾燥して記録媒体を得た。この記録層の膜厚は $900\text{Å}$ であった。

光源としては、 $\text{He-Ne}$ レーザー、 $\text{Ar}$ レーザー、半導体レーザー等の各種レーザーを用いることができるが、価格、大きさの点で半導体レーザーが特に好ましい。半導体レーザーとしては、中心波長 $830\text{nm}$ 、 $780\text{nm}$ およびそれより短波長のレーザーを使用することができる。

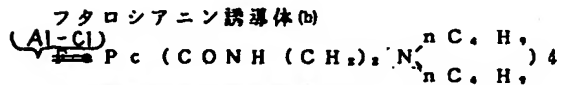
次に、本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。例中部は重量部である。

#### 実施例1

アクリル樹脂基板上にフタロシアニン誘導体(a)2.4部とクロロホルム97.6部からなる溶液を滴下した後、この基板を $1500\text{rpm}$ の速度で1.5秒間回転した。

次に、この基板を $45^\circ\text{C}$ で10分間乾燥して記録媒体を得た。この記録層の膜厚は $1200\text{Å}$ であった。薄膜の最大吸収波長は、 $740\text{nm}$ であり、 $830\text{nm}$ の波長の光に対する反射率は、フタロシアニン誘導体(a)薄膜表面側で28%、またアクリル樹脂基板を通しては21%であった。

フタロシアニン誘導体(a)



この薄膜の最大吸収波長は $760\text{nm}$ であり、 $830\text{nm}$ の波長の光に対する反射率は、フタロシアニン誘導体(a)薄膜表面側で26%、またバイレックス基板を通しては20%であった。

また、この記録媒体を実施例1と同様に記録を行なったところ、記録層表面に鮮明なビットが認められ、また実施例1と同様の $\text{S}/\text{N}$ 比が得られた。

#### 実施例3～14

ポリカーボネート樹脂基板上に、下記の表Iに示したフタロシアニン誘導体(c)～(l)を実施例1と同様な方法により塗布して記録媒体を得た。

この薄膜の最大吸収波長および $830\text{nm}$ の波長光に対する反射率、およびこの記録媒体に実施例1と同様な記録再生を行なった結果を表IIに示す。

表I

実施例	フタロシアニン誘導体構造式
3	(c) $\text{MnPc}-(\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array})_4$

- 4 (d)  $\text{MnPc-SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
- 5 (e)  $\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Pc}-(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix})_4$
- 6 (f)  $\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Pc}-(\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix})_4$
- 7 (g)  $\text{PcPc}-(\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix})_4$
- 8 (h)  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}-(\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix})_4$
- 9 (i)  $\text{V-OPc}-(\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix})_4$
- 10 (j)  $\text{V-OPc}-(\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{nC}_4\text{H}_9 \\ \text{nC}_4\text{H}_9 \end{matrix})_4$
- 11 (k)  $\text{Al-ClPc}-(\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix})_4$
- 12 (l)  $\text{Al-ClPc}-(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix})_4$
- 13 (m)  $\text{Ti-OPc}-(\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{nC}_4\text{H}_9 \\ \text{nC}_4\text{H}_9 \end{matrix})_4$
- 14 (n)  $\text{InClPc}-(\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{NH-CH}_3)_4$

表 II

実施例	フタロシアニン 誘導体	最大吸収 波長(nm)	830nm 色素面	光に対する 反射率(%)	再生S/N 比(dB)
3	(c)	720	26	19	41
4	(d)	732	27	21	41
5	(e)	725	26	22	44
6	(f)	728	27	20	42
7	(g)	732	25	20	43
8	(h)	746	30	19	40
9	(i)	740	28	22	41
10	(j)	745	26	21	40
11	(k)	755	28	22	43
12	(l)	750	31	23	45
13	(m)	761	29	21	43
14	(n)	758	26	20	42

## 実施例 15

ポリカーボネート基板上に、フタロシアニン誘導体(o) 3.5部と酢酸9.5部とメタノール87部から成る溶液を滴下した後、この基板を2000rpmの速度で10秒間回転した。

次に、この基板を50℃で20分間乾燥して記録媒体を得た。この記録層の膜厚は、900Åであった。薄膜の最大吸収波長は、750nmであり、830nmの波長の光に対する反射率はフタロシアニン誘導体(o) 薄膜表面側で26%、またポリカーボネート基板を通しては19%であった。

フタロシアニン誘導体(o)



$\text{PbPc}(\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{nC}_4\text{H}_9 \\ \text{nC}_4\text{H}_9 \end{matrix})_4$   
また、この記録媒体を実施例1と同様に記録を行なったところ、記録層表面に鮮明なビットが認められ、830nm、0.4mWのレーザー光の反射光の検出を行なったところ、S/N比が41dBであった。

## 〔発明の効果〕

本発明は以上のような構成よりなり、化学的、物理的に安定で半導体レーザー発振領域に十分な吸収、反射率を有し、さらに生産性の高い塗布法により記録媒体を作成し得る特徴を有する。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社